

# DELPHION

No active tr.



RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

## Derwent Record

En

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)

Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Catalytic hydrogenative decomposition of fluoro:halo:methane cpd. - in gas phase at relatively low temp. over supported noble metal catalyst with high selectivity for fluoro-hydro-carbon useful in fluoro-olefin prepn.**

Original Title: ☒ **DE4321762A1** Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C<sub>1</sub>-Verbindungen in der Gasphase

Assignee: **BAYER AG** Standard company  
Other publications from [BAYER AG \(FARB\)](#)...

Inventor: **BIELEFELDT D; LUI N; MARHOLD A;**

Accession/Update: **1995-044178 / 199507**

IPC Code: **C07B 61/00 ; C07C 17/25 ; C07C 19/08 ; B01J 23/42 ; B01J 23/44 ; C07C 17/00 ; C07C 17/38 ;**

Derwent Classes: **A41; E16;**

Manual Codes: **A01-D12((Cyclo)aliphatic halides) , E10-H03A3(F only, aliphatic, production) , E10-H04B2(F + Cl only, aliphatic, use) , E10-H04C4(Polychloroalkane, use) , E11-Q02 (Removal, effluent treatment) , N02-E(Ru, Rh, Os, Ir, Ag, Au - general) , N02-F(Pd or Pt - general)**

Derwent Abstract: **(DE4321762A)** Catalytic hydrogenative decomposition of fluorohalomethanes of formula CF<sub>a</sub>Hal<sub>b</sub>H<sub>c</sub> (I) is carried out in the gas phase in contact with a supported noble metal catalyst (II) at 150-380 deg. C ( Hal = Cl and/or Br; 1, b = 1, 2 or 3; c = 0, 1 or 2; and a+b+c = 4).  
Pref. (I) is CFCL<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ClBr or CF<sub>3</sub>Br. (II) consists of Pd or Pt on charcoal, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, silicates and/or spinels and pref. contains 0.1-5 wt% noble metal/l.  
Hydrogenation is carried out with 1-50 mole H<sub>2</sub>/mole Hal<sub>2</sub> present in (I) at 0.1-16 bar and a GHSV of 10-2000 g/l.hr. The gas mixt. obtd. is cooled and scrubbed with water to remove HHal. Excess H<sub>2</sub> and any unreacted (I) is recycled, whilst (III) are sepd. by condensation under pressure.  
Use - The process is esp. useful for environmentally friendly disposal of (I). It gives fluorohydrocarbons (III), which are useful for preparing fluoro-olefins used in polymer prodn.  
Advantage - (III) are obtd. in high (over 98%) selectivity at relatively low temp, without using special reactors or special catalysts. If (I) contain only Cl or only Br, then aq. HCl or HBr recovered from the products is pure enough for the usual purposes.

Dwg.0/0

Family: **PDF Patent** **Pub. Date** **Derwent Update** **Pages** **Language** **IPC Code**  
☒ **DE4321762A1** \* 1995-01-12 199507 5 German C07C 17/25  
Local appls.: [DE1993004321762](#) Filed:1993-06-30 (93DE-4321762)  
☒ **JP07017881A** = 1995-01-20 199513 5 English C07C 19/08

**INPADOC** Show legal status actions  
Legal Status:

**First Claim:** Show all claims 1. Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C<sub>1</sub>-Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I) CF<sub>a</sub>Hal<sub>b</sub>H<sub>c</sub> (I), in der Hal für Chlor und/oder Brom steht und a 1, 2 oder 3, b 1, 3 oder 3 und c Null, 1 oder 2 bedeutet und die Beziehung a + b + c = 4 gilt, in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380°C in Kontakt bringt.

**Priority Number:**

Application Number	Filed	Original Title
DE1993004321762	1993-06-30	VERFAHREN ZUR SPALTUNG VON FLUOR UND ANDERES HALOGEN ENTHALTENDEN C 1 -VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE

**Chemical Indexing Codes:** Show chemical indexing codes

**Markush Compound Numbers:** Show Markush numbers

**Extended Polymer Index:** Show extended polymer index

**Unlinked Registry Numbers:** 1544U 1694U

**Related Accessions:**

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1995-019973	C		
1 item found			

**Title Terms:** CATALYST HYDROGENATION DECOMPOSE FLUORO HALO METHANE COMPOUND GAS PHASE RELATIVELY LOW TEMPERATURE SUPPORT NOBLE METAL CATALYST HIGH SELECT FLUORO HYDRO CARBON USEFUL FLUORO OLEFIN PREPARATION

Pricing Current charges

**Derwent Searches:** Boolean | Accession/Number | Advanced

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**

Copyright © 1997-2004 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 21 762 A 1**

⑤ Int. Cl. 8:  
**C 07 C 17/25**  
C 07 C 19/08  
C 07 C 17/38  
B 01 J 23/44  
B 01 J 23/42  
// B 01 J 21/18, 23/04,  
21/04, 21/10

②① Aktenzeichen: P 43 21 762.1  
②② Anmeldetag: 30. 6. 93  
④③ Offenlegungstag: 12. 1. 95

DE 43 21 762 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Bielefeldt, Dietmar, Dipl.-Chem. Dr., 40883 Ratingen,  
DE; Lui, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE;  
Marhold, Albrecht, Dipl.-Chem. Dr., 51373  
Leverkusen, DE

⑤④ Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C<sub>1</sub>-Verbindungen in der Gasphase

⑤⑦ Fluor und anderes Halogen enthaltende C<sub>1</sub>-Verbindungen werden in besonders vorteilhafter Weise durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gespalten, wenn man Edelmetall-Träger-Katalysatoren einsetzt und bei 150 bis 380°C arbeitet.

DE 43 21 762 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden  $C_{12}$ -Verbindungen durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

Es ist bereits bekannt, daß man perhalogenierte Fluor und anderes Halogen enthaltende  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Verbindungen durch die Reaktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Metallphosphaten, die auf einem aktivierten Aluminiumoxidträger angebracht sind, bei 500 bis 1100° F (ca. 260 bis 593° C) spalten kann. Bei diesem Verfahren entstehen fluorhaltige Olefine (siehe US-A 3 636 173), die aus  $C_1$ -Verbindungen nicht entstehen können.

Weiterhin ist bekannt, daß man Fluoroform (=  $CF_3H$ ) herstellen kann, indem man ein Halogentrifluormethan bei 800 bis 1500° F (ca. 427 bis 816° C) in einem Reaktionsraum, mit Wasserstoff reagieren läßt, wobei der Reaktionsraum leer ist, keine Ausbuchtungen enthält und eine innere Oberfläche aufweist, die aus Palladium, Platin, Kupfer, Silber und/oder Gold besteht. Neben der Verwendung spezieller und teurer Reaktionsgefäße und der Beschränktheit des Verfahrens auf den Einsatz von Trifluorchlor-, -brom- und -iodmethan ist die aufzuwendende hohe Temperatur nachteilig.

Es wurde nun ein Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden  $C_1$ -Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I)



in der  
Hal für Chlor und/oder Brom steht und  
a 1, 2 oder 3,  
b 1, 3 oder 3 und

c Null, 1 oder 2 bedeutet und  
die Beziehung  $a + b + c = 4$  gilt,  
in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380° C in Kontakt bringt.

In die erfindungsgemäße Spaltreaktion kann man vorzugsweise Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (II) einsetzen,



in der  
Hal für Chlor und/oder Brom steht,  
d 1, 2 oder 3 und  
e 1, 2 oder 3 bedeutet und  
die Beziehung  $d + e = 4$  gilt.

Besonders bevorzugt setzt man in die erfindungsgemäße Spaltreaktion Monofluor-trichlormethan, Difluor-chlorbrommethan und Trifluor-monobrommethan ein.

Als Wasserstoff kann handelsüblicher Wasserstoff eingesetzt werden. Bezogen auf ein Mol  $Hal_2$ , das in der eingesetzten Verbindung der Formel (I) enthalten ist, kann man beispielsweise 1 bis 50 Mol Wasserstoff einsetzen. Vorzugsweise liegt diese Menge im Bereich 2 bis 20 Mol.

Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren kommen insbesondere solche in Betracht, die Palladium oder Platin enthalten. Als Trägermaterialien sind beispielsweise Kohlen (wie Aktivkohle, Knochenkohle etc.), Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Silikate, Spinelle und Mischungen geeignet, die eine oder mehrere dieser Komponenten enthalten. Bevorzugt sind Palladium-Katalysatoren auf Kohleträgern, Palladium-Katalysatoren auf Lithium-Aluminium-Spinell-Trägern und Platin-Katalysatoren auf Magnesium-Aluminium-Spinell-Trägern.

Die Katalysatoren können beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Edelmetall pro Liter enthalten. Vorzugsweise enthalten sie 0,2 bis 2 Gew.-% Edelmetall pro Liter.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich 300 bis 350° C.

Die erfindungsgemäße Spaltreaktion kann bei den verschiedensten Drucken durchgeführt werden, beispielsweise bei 0,1 bis 16 bar. Bevorzugt sind Drucke im Bereich 1 bis 5 bar. Besonders bevorzugt ist Normaldruck. Druck und Temperatur sind jedoch so aufeinander abzustimmen, daß die Verbindungen der Formel (I) in der Gasphase mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

Pro Liter Katalysator und Stunde kann man beispielsweise 10 bis 2000 g einer Verbindung der Formel (I) über den Katalysator leiten. Vorzugsweise liegt die Katalysatorbelastung bei 50 bis 500  $g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ . Man kann auch in Gegenwart von Inertgasen arbeiten.

Das den Reaktionsraum verlassende Gasgemisch kann man beispielsweise so aufarbeiten, daß man es zunächst abkühlt, mit Wasser den erhaltenen Halogenwasserstoff auswäscht, überschüssigen Wasserstoff und gegebenenfalls nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückführt und den erhaltenen Fluorkohlenwasserstoff durch Druckkondensation abtrennt.

Wenn nur Chlor oder nur Brom enthaltende Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden, dann ist die erhaltene wäßrige Halogenwasserstoffsäure so rein, daß sie den üblichen Verwendungen zugeführt werden kann. Aus dem erhaltenen Fluor-Kohlenwasserstoff kann man Fluor-Olefine herstellen, die als Polymerbaustein verwendet werden können.

Die erfindungsgemäße Spaltreaktion liefert aus dem Einsatzmaterial der Formel (I) die entsprechende Fluor-kohlenwasserstoff-Verbindung der Formel (III)

$\text{CF}_f\text{H}_g$  (III)

in der

f 1, 2 oder 3 und

g 1, 2 oder 3 bedeutet und

die Beziehung  $f + g = 4$  gilt,

und die dem im Einsatzmaterial der Formel (I) enthaltenen Hal entsprechende Halogenwasserstoffsäure.

Die erfindungsgemäße Spaltreaktion zeichnet sich dadurch aus, daß bei relativ niedrigen Temperaturen Fluorkohlenwasserstoffe in hohen Selektivitäten (i.a. über 98%) gebildet werden. Sie erfordert außerdem keine speziellen Reaktionsgefäße oder spezielle Katalysatoren. Die erfindungsgemäße Spaltreaktion eignet sich deshalb besonders zu umweltfreundlichen Entsorgungen von Fluor und andere Halogene enthaltenden  $\text{C}_1$ -Verbindungen.

#### Beispiele

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein senkrecht stehendes, beheizbares Quarzrohr mit Wasserstoffzuleitung wurde mit 200 ml des jeweils angegebenen Katalysators gefüllt. Das Zudosieren des Edukts erfolgte über eine Dosierpumpe, das Zudosieren des Wasserstoffs mittels eines Rotameters. Nach Spülung und Trocknung des Katalysators mit Stickstoff bei Normaldruck wurde das Edukt und der Wasserstoff (beides gasförmig) in den jeweils angegebenen Menge bei der jeweils angegebenen Temperatur durch das Quarzrohr geleitet. Das das Quarzrohr verlassende Reaktionsgemisch wurde bei 0 bis 20°C mit Wasser gestrippt und der Gehalt der wäßrigen Phase an Halogenwasserstoffsäure durch Titration bestimmt. Die nicht wasserlöslichen Anteile wurden bei -196°C kondensiert und anschließend gaschromatographisch analysiert.

Gemäß diesem Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Beispiele durchgeführt:

Tabelle

Beispiel Nr.	Edukt	Katalysator	Temp. [°C]	Belastung [g/l · h]	Molver- hältnis H <sub>2</sub> /Edukt	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	CF <sub>3</sub> Br	0,5 % Pd/C	350	132,5	2,8	87,4	jeweils über 98 %
2	CF <sub>3</sub> Br	0,5 % Pd/C	350	140	10,6	89,9	
3	CF <sub>3</sub> Br	1,8 % Pt/Li-Al-Spinell	350	142,1	5,2	42,0	
4	CF <sub>3</sub> Br	1,8 % Pt/Li-Al-Spinell	250	138,0	10,8	24,0	
5	CF <sub>3</sub> Br	1 % Pt/Mg-Al-Spinell	350	136,5	5,3	20,7	
6	CF <sub>3</sub> Br	1 % Pt/Mg-Al-Spinell	350	138,6	10,5	29,6	
7	CF <sub>2</sub> ClBr	0,5 % Pd/C	350	154,5	11,0	88,0	
8	CF <sub>2</sub> ClBr	0,5 % Pd/C	350	138,0	5,1	85,0	
9	CF <sub>3</sub> Br	0,4 % Pt/C	350	159,4	4,7	71,0	

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C<sub>1</sub>-Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I)



in der

Hal für Chlor und/oder Brom steht und

a 1, 2 oder 3,

b 1, 3 oder 3 und

c Null, 1 oder 2 bedeutet und

die Beziehung  $a + b + c = 4$  gilt,  
in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380°C in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monofluortrichlormethan, Difluorchlorbrommethan oder Trifluor-monobrommethan einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol  $\text{Hal}_2$ , das in der eingesetzten Verbindung der Formel (I) enthalten ist, 1 bis 50 Mole Wasserstoff einsetzt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt die als Edelmetalle Palladium oder Platin und als Trägermaterialien Kohlen, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Silikate, Spinelle oder Mischungen enthalten, die eine oder mehrere dieser Komponenten enthalten.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-% Edelmetall pro Liter enthält.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Drucken im Bereich von 0,1 bis 16 bar durchführt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei einer Belastung des Katalysators von 10 bis 2000 g einer Verbindung der Formel (I) pro Liter Katalysator und pro Stunde durchführt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das den reaktionsverlassende Gasgemisch aufarbeitet, indem man es zunächst abkühlt, mit Wasser den erhaltenen Halogenwasserstoff auswäscht, überschüssigen Wasserstoff und gegebenenfalls vorhandenes nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückführt und den erhaltenen Fluorkohlenwasserstoff durch Druckkondensation abtrennt.

- Leerseite -